

08.09.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 30 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 7月31日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-284551  
[ST. 10/C]: [JP 2003-284551]

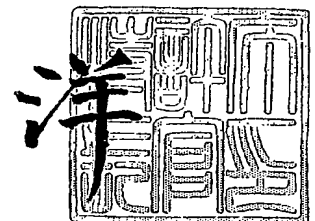
出 願 人  
Applicant(s): 綜研化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3070432

【書類名】 特許願  
【整理番号】 SK381KT306  
【提出日】 平成15年 7月31日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県狭山市広瀬東1丁目13番1号 綜研化学株式会社研究所内  
    【氏名】 吉田 哲也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県狭山市広瀬東1丁目13番1号 綜研化学株式会社研究所内  
    【氏名】 奥田 有香  
【発明者】  
    【住所又は居所】 埼玉県狭山市広瀬東1丁目13番1号 綜研化学株式会社研究所内  
    【氏名】 滝沢 容一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市今宿749-85  
    【氏名】 渡辺 順次  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000202350  
    【住所又は居所】 東京都豊島区高田3丁目29番5号  
    【氏名又は名称】 綜研化学株式会社  
    【代表者】 中島 幹  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 066039  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

視感色が黒色系の無彩色の球状コロイド粒子による固-液コロイド分散体としてのコロイド粒子整合体において、

前記固-液コロイド分散体には、分散質として色みの無い灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系の無彩色で、体積基準で表す平均粒子径 ( $d$ ) が  $1000\text{ nm}$  以下にある有機ポリマー又は無機ポリマーの帯電性球状コロイド粒子と、

分散媒として前記球状コロイド粒子の表面電荷に対応する対イオン種を含有する水系又は可溶水を含む非水系の溶液とを有し、  
前記分散質である前記球状コロイド粒子の周辺には、前記分散媒溶液の氷点以上において形成する電気二重層厚 ( $\Delta e$ ) を有し、

且つ前記分散質の球状コロイド粒子は、互いに中心線方向に対向する粒子の中心間で表す粒子間距離 ( $L$ ) が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$  なる関係を満たして縦・横方向に単一格子状に整合されていることを特徴とするコロイド単結晶。

**【請求項 2】**

前記平均粒子径 ( $d$ ) が、 $100 \sim 500\text{ nm}$  の範囲にあって、且つ自然光又は白色光の照射下に光特性として鮮明な光分光発色を呈していることを特徴とする請求項 1 に記載のコロイド単結晶。

**【請求項 3】**

視感される前記光分光発色が、前記コロイド粒子整合体面の垂直光色として前記粒子間距離 ( $L$ ) に係わって下記 (イ) ~ (ホ) に記載する何れかの関係において、

- (イ) ( $L$ ) =  $160 \sim 170\text{ nm}$  の範囲で前記有彩光発色が鮮明な紫色系 (P) で、
  - (ロ) ( $L$ ) =  $180 \sim 195\text{ nm}$  の範囲で前記有彩光発色が鮮明な青色系 (B) で、
  - (ハ) ( $L$ ) =  $200 \sim 230\text{ nm}$  の範囲で前記有彩光発色が鮮明な緑色系 (G) で、
  - (ニ) ( $L$ ) =  $240 \sim 260\text{ nm}$  の範囲で前記有彩光発色が鮮明な黄色系 (Y) で、
  - (ホ) ( $L$ ) =  $270 \sim 290\text{ nm}$  の範囲で前記有彩光発色が鮮明な赤色系 (R) で、
- あることを特徴とする請求項 2 に記載のコロイド単結晶。

**【請求項 4】**

前記固-液コロイド分散体には、前記分散質の球状コロイド粒子が、体積基準濃度で表して  $60\%$  を超えない範囲で存在していることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のコロイド単結晶。

**【請求項 5】**

前記固-液コロイド分散体における分散質の前記球状コロイド粒子は、非等電点の pH 分散領域に存在していることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載のコロイド単結晶。

**【請求項 6】**

前記固-液コロイド分散体における前記球状コロイド粒子の表面帯電量は、予め含有する官能基及び吸着イオンに係わって帯電する (+) 又は (-) 表面電荷値の絶対値で表して  $50 \sim 500 (\mu\text{C/g})$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載のコロイド単結晶。

**【請求項 7】**

前記有機ポリマーの球状コロイド粒子が、(メタ) アクリル系、(メタ) アクリルースチレン系、フッ素置換 (メタ) アクリル系及びフッ素置換 (メタ) アクリルースチレン系から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマー球状粒子であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れかに記載のコロイド単結晶。

**【請求項 8】**

前記無機ポリマーの球状コロイド粒子が、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア及びチタニア-シリカから選ばれる少なくとも一種の無機ポリマー球状粒子であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れかに記載のコロイド単結晶。

**【請求項 9】**

前記コロイド単結晶の結晶層厚が、4 0 0 n m 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 の何れかに記載のコロイド単結晶。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】固一液コロイド分散体なるコロイド単結晶

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、固一液コロイド分散体なるコロイド単結晶に関し、より詳細には、黒みを帯びた黒色系の無彩色有機ポリマー又は無機ポリマーのコロイド球状粒子が、固一液コロイド分散系で単一格子状に形成するコロイド粒子整合体であって、その粒子整合体が有する諸特性なる光特性として自然光又は白色光の照射下に鮮明な光分光色を呈している新規なコロイド単結晶に関する。

## 【背景技術】

【0002】

従来から、我々が色（又はカラー）を視感する場合に、カラーテレビのように、電子ビームの照射を受けて生じたR、G、Bの三種の蛍光物質が光の3原色光源として放出する光が、我々に有彩光色を視感させる光源色と、物に色をつける染料又は顔料なる染顔料物質（又は着色材）が、太陽光又は白色光が照射されて可視光線の特定の波長を強く吸収することで、色みの有る有彩色として視感させる物体色とがある。従って、我々に可視光領域における物質系を有彩色として視感させる発色が光源色又は物体色の何れかであっても、光が照射された物質系が、特定波長領域の可視光を吸収するか、透過するか、反射させるかして、透過色、吸収色又は反射色の何れかが優先されて、特定の有彩色として我々が目に視感する。更には、我々は、物資系に太陽光又は白色光が照射されて、光の屈折（虹）、回折（液晶）、散乱（青空、夕焼け）及び干渉（水面の油膜、シャボン玉、オパール）等の光の方向変更によって分光された有彩光色を視感することができる。

【0003】

また、近年、色を視感させるに、このような染顔料物質なる物体色又は光源色の他に、例えば、【特許文献1】に記載されているように、顔料等の着色材を用いない単分散酸化チタン粒子を基材上に堆積させた薄膜において、その粒子の粒径に応じて、その外観色調が、赤色系から青色系の干渉色調になる単分散酸化チタンの単層及び多層薄膜が記載されている。また、その単分散酸化チタンの粒径を制御することでその大きさに準じて、その外観干渉光色調が、赤色系から青色系に自在に調製できる単分散酸化チタンの薄膜であると記載されている。

【0004】

また、【特許文献2】には、干渉による着色光が明瞭に見えるために、標準色立体において明度が6以下で、彩度が8以下の黒色或いは暗色である合成樹脂等の撥液性の下地層表面上に、光透過性の単分散の固体微粒子を凝集配列させた規則的周期構造物なる付着物が、光干渉発色の明瞭な単色光を呈することが記載されている。この付着物を構成する無着色の固体微粒子の粒径分布は単分散であって、このような固体微粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、シリカ・アルミナ、チタニア・セレン等の無機酸化物微粒子や、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂等の有機ポリマー微粒子が挙げられ、その数平均粒子径が100～1000nmの範囲にあると記載されている。

【0005】

【特許文献1】特開2001-206719公報

【特許文献2】特開2001-239661公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

以上のような状況下にあつて、本発明者らは、既に、予め染顔料で灰色～黒色等の黒色系の無彩色に着色させた粒径が数百nmの有機又は無機の単分散球状粒子をサスペンドさせた水性分散体を調製し、この水性分散体（又はサスペンション）を平坦な下地部材上に流し込み、所定厚のグリーンシート（又はサスペンション層）を形成させた後、乾燥させることで、黒色系無彩色の有機又は無機の単分散球状粒子が、乾燥・凝集・整合（配列）さ

れて縦及び横方向に密に整合（又は配列）されてなる粒子状積層物を形成させた。この積層物面は、波長領域380～780nmの自然光（又は白色光）の照射下に、目に視感される垂直反射光色が、これら球状粒子の特定の粒子径に係わって、赤、緑、青等の深み感のある鮮明な有彩光色を呈する光発色部材として提案している。

#### 【0007】

このような有彩光色を発する光発色部材は、従来の着色染料等の物体色や又はカラーテレビ等の発光光源色とは明確に区別され、下記（1）～（4）なる要件を有し、可視光照射下に鮮明な有彩光色を視感させ、本発明者らは、このような光発色部材を構造色発色部材と称しているものである。

（1）その有彩光色が視感される積層物表面は、上述する如く有機又は無機の黒色系無彩色である単分散球状粒子が、縦及び横方向に整合されてなる粒子状積層物である。

（2）また、このような積層物表面を形成する有機又は無機の球状粒子は、少なくとも灰色、黒褐色、黒色等の黒色系無彩色の単分散球状粒子である。

（3）更には、この黒色系無彩色の有機又は無機の単分散球状粒子は、体積基準で表す平均粒子径（ $d$ ）が100～500nmの範囲にある特定の粒子径を有している。

（4）また、光発色部材の粒子状積層物を形成する。例えば、有機ポリマー球状粒子に係わる表面に、可視光線が照射されて視感される垂直反射光色は、その特定する粒子径に係わる紫色系、青色系、緑色系、黄色系及び赤色系等の深み感のある有彩光色である。

#### 【0008】

しかるに、このような相当厚を有するサスペンション層を乾燥させると、サスペンド・コロイド粒子（黒色系無彩色の単分散球状微粒子）は乾燥によって凝集整合（配列）されるが、通常、このような表面には、乾燥収縮によって亀裂を発生させる傾向にある。しかも、このような乾燥亀裂を発生させる傾向は、乾燥占有面であるこのサスペンション層面が大きければ、また、そのサスペンション層厚が厚ければ一層、亀裂を発生させる傾向にあるのが一般的である。

#### 【0009】

すなわち、このような固-液サスペンションの乾燥下には、通常、その表面には肉眼で目視され難い1 $\mu$ m幅程度の亀裂から、容易に目視できるmm幅程度の亀裂が、乾燥の進捗と共に無数に発生する。このような微粒子がサスペンドする水性又は油性分散系の表面では、水又は有機溶媒が蒸発するに伴いサスペンド微粒子は毛管力で凝集配列すると共に、微粒子間に介在する分散媒（又は予めバインダー樹脂分を含有する分散媒であってもよい。）は、乾燥収縮して一様な表面を維持することができなくなり、その収縮相当分が亀裂として残留する。

#### 【0010】

そこで、本発明者らは、先の出願特許である特願2003-59210においては、乾燥による収縮亀裂の恐れのない粒子整合を可能にさせる方法として、このようなコロイド粒子が分散するサスペンション中に対向する一対の電極板を浸漬させて、電気泳動下に電極板上に粒子状積層物を泳動堆積（又は電着）させて、鮮明な有彩光色を発色する光発色部材を提案している。更には、先の出願特許である特願2003-73123において、メッシュ材のように目開き基準で表して50～170 $\mu$ m幅で、その深堀のアスペクト比が0.4～0.8の範囲にある深堀区分けが、平面方向に規則的に配列するシートをカラー発色基材シートと称して設けた下地シート上に、コロイド粒子が分散するサスペンションを流し込み、所定厚のグリーンシート（又はサスペンション層）を形成させ、50～60℃で乾燥させることで、乾燥による収縮亀裂発生を効果的に防止させ、鮮明な有彩光色を発色する光発色部材を提案している。

#### 【0011】

しかるに、従来の構造色光発色部材においては、その発色表面には全く亀裂発生が見られないものであっても、粒子整合体内には、特に粒子配列の縦・横方向に沿って、十分に整合されていない層が混在していたり、また、異なる方向に整合されてなる粒子整合体面が混在する等の傾向から、粒子状整合体として異なる粒子構造体が混在し粒子整合体とし

て、その純度が未だ十分満足されず、また、このような粒子整合体からなる、例えば光発色部材としての純度も未だ十分に満足されるに至っていないのが実状である。

#### 【0012】

そこで、本発明の目的は、このようなサスペンション中に分散する黒色系無彩色のコロイド粒子を3次元方向に整合させるに際して、形成させる平坦な下地部材が、電気泳動法のように著しく用途が限られてしまう電極板でなく、また、形成される光発色性の粒子状積層物が、従来の乾燥法のように乾燥・収縮亀裂発生の恐れがなく、しかも、粒子状積層物の表面及び／又は粒子状積層物内に異なる粒子配列が混在せず、粒子整合体として構造的にも高純度であり、その純度に係わって光特性を含む諸特性が明確に発揮されることを特徴とする黒色系の無彩色コロイド粒子からなる新規なコロイド単結晶を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

本発明者らは、上記課題を鋭意検討した結果、平均粒子径が200nmで、黒色無彩色の単分散球状粒子で、しかも、粒子中には高濃度にカルボキシル基を含有するアクリル系ポリマーコロイド粒子を用いて水性サスペンションを調製した。このサスペンションの電気伝導度は4000 $\mu$ S/cmであったが、透析処理によって脱塩させて電気伝導度を400 $\mu$ S/cmに低減させた後、コロイド粒子としての体積濃度を約42%に濃縮させたところ、このサスペンド・コロイド粒子が分散する固-液コロイド分散体が、鮮やかな赤色の有彩光色を視感させることを見出して、本発明を完成させるに至った。

#### 【0014】

本発明によれば、黒色系の無彩色の帯電性コロイド球状粒子が、この帯電性コロイド粒子の表面電荷に対応する対イオン種及び対電解質を含有する水系又は可溶水を含有する非水系の溶液を分散媒とする固-液コロイド分散系で形成されている帯電性コロイド粒子の3次元整合体であることを特徴とする帯電性コロイド粒子の固-液コロイド分散体なるコロイド単結晶を提供する。

#### 【0015】

すなわち、本発明による帯電性コロイド粒子からなるコロイド単結晶は、分散質として色みの無い灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系の無彩色粒子で、体積基準で表す平均粒子径(d)が、少なくとも1000nm以下の範囲にある有機ポリマー又は無機ポリマーの帯電性球状コロイド粒子と、分散質であるコロイド球状粒子の帯電イオンの対イオン種及び対電解質を含有する水系又は可溶水を含む非水系の分散媒溶液とを有する固-液コロイド分散体として形成されている。

#### 【0016】

この固-液コロイド分散体中に配列する分散質の球状コロイド粒子の周辺には、分散媒溶液の氷点以上において形成する電気二重層厚( $\Delta e$ )を有し、且つこの分散質の帯電性球状コロイド粒子は、互いに中心線方向に対向する粒子の中心間で表す粒子間距離(L)が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$ なる関係を満たして縦・横方向に規則的に整合されている。

#### 【0017】

しかも、その走査型電子顕微鏡写真像から観察される帯電性コロイド粒子の配列状態は、縦・横方向の何れの方向にも全く異なる粒子配列がなく、帯電性コロイド粒子が縦・横方向に単一な格子状に整合されていることが特徴である。

#### 【0018】

また、このような単一の格子状をなす固-液コロイド分散体のコロイド粒子整合体は、例えば、電磁波の一種である自然光又は白色光の可視光照射下に光特性としてコロイド粒子間距離(L)に係わって鮮明な光分光発色を呈している。このような光特性を発揮することは、この固-液コロイド分散体中の帯電性コロイド粒子の配列が、正しく単結晶の如く単一格子状に整合され、縦・横方向にランダム配列する粒子群が混在していない黒色系の無彩色コロイド粒子の3次元整合体である。

## 【発明の効果】

## 【0019】

以上から、本発明による黒色系無彩色のコロイド粒子からなる新規なコロイド単結晶は、固-液コロイド分散系で形成されている固-液コロイド分散体である。このコロイド単結晶を形成するコロイド粒子が、単一格子状に固-液整合体として安定に形成されるに、この分散質としての球状コロイド粒子は、この固-液コロイド分散系において、互いに中心線方向に対向する粒子の中心間で表す粒子間距離  $(L)$  が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$  なる関係を満たして縦・横方向に規則的に整合されている。

## 【0020】

本発明においては、このような粒子間距離  $(L)$  を構成させるに、この固-液コロイド分散系の分散媒溶液中に拡散する浮遊するイオン種及び電解質を透析等によって脱塩させて低減させることで、この固-液コロイド分散系に分散する帯電性コロイド粒子の対イオン種が固定されて電気二重層  $(\Delta e)$  として帯電性コロイド粒子の表面に所定層厚  $(\Delta e)$  として形成される。従って、本発明においては、例えば、透析処理等によって粒子表面の固定対イオン以外に拡散浮遊し勝ちな残りの対イオン種及び対電解質が低減・除去されていることによって、分散質の帯電性コロイド粒子が、上記する粒子間距離  $(L)$  を維持させて、縦・横方向の粒子配列のランダム化を効果的に防止させているものである。

## 【0021】

本発明においては、透析等によって脱塩することで浮遊電解質を含めて、この電気二重層  $(\Delta e)$  の周辺近傍に拡散傾向にある電気二重層の厚さが減少・取り除かれ、この固-液分散系におけるコロイド粒子の表面帯電強度を相対的に強くさせる。この表面帯電強度の高まりによって、対イオンとしての粒子表面に形成される電気二重層厚  $(\Delta e)$  は、コロイド粒子により誘引されてより電荷密度が高められて、分散質コロイド粒子同士の粒子間距離  $(L)$  をより安定にさせている。すなわち、粒子間に働くファンデルワールス引力による粒子凝集方向を打ち消す斥力として釣り合い、縦・横方向に一定の粒子間距離を形成させて安定にさせている。

## 【0022】

また、本発明においては、このように固-液コロイド分散体として、粒子整合面における縦・横方向の互いの中心線方向に対向する粒子間距離  $(L)$  が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$  なる関係を満たして安定化されている時の電気二重層厚  $(\Delta e)$  を実測することは困難であるが、後述する実施例に示すように、透析処理後に示す固-液コロイド分散系の電気伝導度を一定にさせた場合に見られる事実として、分散質コロイド粒子の表面帯電性の高い粒子である程に、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$  なる関係がよりスムーズに満たされて縦・横方向に規則的に整合されてコロイド単結晶を形成させる傾向にある。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0023】

以下に、本発明による固-液コロイド分散体としてのコロイド単結晶について、その実施する最良の形態について更に説明する。

## 【0024】

本発明による、例えば、光特性として有彩光発色を呈するコロイド単結晶は、その光発色性の点においては、従来の構造色光発色部材と同様の光特性を有している。しかしながら、その粒子整合体は、固-液コロイド分散体として形成されているコロイド粒子整合体である点において、粒子構造体として著しく相違する物質である。しかも、既に上述した如く、固-液コロイド分散系で配する粒子間距離  $(L)$  に係わって、コロイド単結晶と称することができる程に、コロイド粒子が単一格子状に配列されている粒子整合体は、単結晶と称されるにふさわしく異なる整合体面を混在させ難く、粒子構造体として高純度なコロイド粒子整合体であることが特徴である。

## 【0025】

また、このように本発明によるコロイド単結晶は、固-液コロイド分散体として形成さ

出証特 2004-3070432



れることから、従来の結晶成長の概念とは著しく相違し、また、固-液コロイド分散体としての結晶のパッケージ度も適宜広汎に対処され、縦方向の結晶層厚は勿論のことであるが、特に、横方向に容易に結晶を形成（又は結晶を成長）させられることが顕著な特徴である。

#### 【0026】

このように固-液コロイド分散系で、分散質として分散整合してコロイド単結晶を形成させている分散質のコロイド粒子は、従来の構造色発色部材と同様に、その結晶体の光特性としての光発色性から、灰白色、灰色、灰黒色、黒色から選ばれる何れか1種の黒色系の無彩色コロイド粒子であることが好ましい。すなわち、既に上述するように、本発明の固-液コロイド分散体としてのコロイド単結晶は、その粒子配列が、いわゆる単結晶として異なる格子面を有さないことから、照射された可視光の一部が、粒子状整合体面で、その粒子の周辺で生ずる反射光以外に生じる散乱、透過等による迷光を適宜効果的に吸収し、削減させる効果を発揮させる。本発明において、光特性としての反射光色の色みをより鮮明にさせることから、好ましくは、このコロイド粒子の明度が5以下、更に好ましくは3以下の色みの無い無彩色であることがよい。従って、本発明においては、このような無彩色粒子として、マンセル色票で表される明度及び彩度が、略ゼロである灰白色、灰色、灰黒色、更には、黒色である黒色系の無彩色である有機ポリマー又は無機ポリマーの球状粒子であることがより好適である。

#### 【0027】

また、本発明において、固-液コロイド分散体を形成させる分散質の有機ポリマー又は無機ポリマー粒子が、固-液コロイド分散系においてコロイド粒子として存在するに、通常、その粒子径は、少なくとも1000 nmなるミクロン・サイズ以下の微細粒径であることが一般的にもコロイド粒子として適材粒径である。本発明においては、例えば、可視光波長領域光（380～780 nm）に係わって光の反射、吸収、透過等の光特性が明確に発揮させる観点から、粒子径は体積基準で表す平均粒子径（ $d$ ）が780 nm以下、好ましくは500 nm以下の範囲にある有機ポリマー又は無機ポリマーであることが適宜好適である。また、固-液コロイド分散系での分散性、球状コロイド粒子表面の帯電性、整合性等から、下限値として50 nm以上で、好ましくは、平均粒子径（ $d$ ）が100～500 nmで、更に好ましくは、150～400 nmの範囲にあることが好適である。

#### 【0028】

また、既に上述した理由から本発明による固-液コロイド分散体としては、この分散系における分散質の球状コロイド粒子の粒子間距離（ $L$ ）に係わって、体積基準濃度で表して少なくとも60%を超えない分散濃度で形成されている。すなわち、分散系における分散質の分散濃度が、例えば10%を満たさない低濃度では、粒子を一定な配列に整合させ、且つその配列を安定にさせることが著しく困難になる。一方、上限値を超える濃度では、ランダムに凝集する粒子群が生じ易く、粒子の規則的な配列を著しく阻害させる傾向にあって好ましくない。また、この本発明による固-液コロイド分散体なるコロイド単結晶としてのパッケージ度、安定性又は純度からして、好ましくは15%以上で、55%を超えないで、更に好ましくは25%以上で、50%を超えないで、特に好ましくは35%以上で、50%を超えない濃度において、純度、安定性、発揮する諸特性の明確性、ハンドリング性等に優れる本発明による固-液コロイド分散体なるコロイド単結晶が得られる。

#### 【0029】

また、このような固-液コロイド分散系において単一格子状に粒子が整合体を形成させるためには、本発明においては、固-液コロイド分散系における分散質の球状コロイド粒子の固-液系としての存在環境が、非等電点のpH分散領域に存在していることが特徴である。その詳細は不明であるが、[等電点-pH]の係わりで説明すれば、等電点すなわちpHの中和点では電帯性コロイド粒子が、対イオンを伴って所定の電気二重層厚（ $\Delta e$ ）を維持して、本発明で特定する粒子間距離（ $L$ ）を形成させることが困難な傾向にあるものと思われる。

#### 【0030】

また、本発明においては、既に上述する如く、固-液コロイド分散系にあって分散質のコロイド粒子の表面帯電量、すなわち、固-液コロイド分散系における帯電性が重要である。その粒子の表面帯電性として、有機ポリマー又は無機ポリマー粒子においては、予め含有するカルボキシル基 ( $-COOH$ )、スルホン基 ( $-SO_3H$ )、水酸基 ( $-OH$ )、アミノ基 ( $-NH_2$ )、アミド基 ( $-CONH_2$ ) 等の酸・塩基官能基や、また、例えば、アルケン類 ( $-CH=CH-$ )、アルキン類 ( $-C\equiv C-$ )、ビニールエーテル類 ( $-CH=CH-O-$ )、ニトリル基 ( $-C\equiv N$ )、イソシアネート基 ( $-N=C=O$ )、ニトロ基、チオール基 ( $-SH$ )、 $-CF_3$  基等の官能基部位を吸着活性点とする吸着イオン等によって帯電する (+) 又は (-) 表面電荷値の絶対値数値が、ブローオフ法で測定して  $50 \sim 500$  ( $\mu C/g$ ) であることが好適である。

#### 【0031】

また、本発明における固-液コロイド分散系で、高純度の粒子整合体を形成させるに、そのコロイド粒子の粒子形状が、好ましくは球状であって、しかも、この有機ポリマー又は無機ポリマーである球状コロイド粒子の平均粒子径は、その均斉度を示す  $C_v$  値で表して、好ましくは 5% 以下、更に好ましくは 3% の単分散粒子であることが好適である。また、光特性の観点からも、その表面に照射される可視光が、このコロイド単結晶面に係わって回折干渉して反射される反射効率が、光発色部材の発色する色みに及ぼすことから、好ましくは、この有機又は無機の単分散球状粒子は、好適には単分散粒子である。その単分散性を表す粒子径の均斉度である  $C_v$  値が、5% 以下で、反射光色の色みの濃さ、鮮明さから、より好ましくは 3% 以下の単分散粒子であることがより好適である。

#### 【0032】

また、このような特徴を有する固-液コロイド分散体としてコロイド単結晶は、このコロイド分散系に整合体として分散する分散質粒子である黒色系の無彩色の単分散球状粒子が、既に上述した単一格子状に配列している固-液コロイド分散系において配列している互いに中心線方向に対向する粒子の中心間で表す粒子間距離 ( $L$ ) に係わって、自然光又は白色光下に鮮明な単色系の有彩光発色を呈する光特性を有するコロイド単結晶である。すなわち、下記 (イ) ~ (ホ) に示す如く、例えば、紫色系、青色系、緑色系、黄色系及び赤色系等の光分光色を発色させる。その視感される有彩光色が、このコロイド単結晶面の垂直光色として、

- (イ) ( $L$ ) =  $160 \sim 170$  nm の範囲で前記有彩光色が紫色系 (P) で、
- (ロ) ( $L$ ) =  $180 \sim 195$  nm の範囲で前記有彩光色が青色系 (B) で、
- (ハ) ( $L$ ) =  $200 \sim 230$  nm の範囲で前記有彩光色が緑色系 (G) で、
- (ニ) ( $L$ ) =  $240 \sim 260$  nm の範囲で前記有彩光色が黄色系 (Y) で、
- (ホ) ( $L$ ) =  $270 \sim 290$  nm の範囲で前記有彩光色が赤色系 (R) で、

ある粒子間距離 ( $L$ ) に係わっての光分光発色、すなわち、スペクトル光発色を発輝させることができるコロイド単結晶である。

#### 【0033】

また、本発明においては、既に上述した固-液コロイド分散体としての特徴が生かされて、このコロイド単結晶の結晶層厚は、 $200$  nm 以上、好ましくは  $400$  nm 以上の層厚の単結晶を適宜形成させることができる。

#### 【0034】

そこで、本発明においては、このような有機ポリマーの単分散の球状コロイド粒子として、必ずしも限定されるものではないが、好ましくは、(メタ) アクリル系、(メタ) アクリルースチレン系、フッ素置換 (メタ) アクリル系及びフッ素置換 (メタ) アクリルースチレン系から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマー球状粒子を適宜好適に挙げる事ができる。また、同様に必ずしも限定されるものではないが、無機ポリマーの単分散球状コロイド粒子として、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニヤ及びチタニア-シリカから選ばれる少なくとも一種の無機ポリマー球状粒子を適宜好適に挙げる事ができる。また、本発明においては、これらの何れもが、染料及び顔料によって灰色~黒色である黒色系の無彩色コロイド粒子で、且つ単分散の球状粒子であることが重要且つ特徴であ

る。すなわち、このような特徴のあるコロイド粒子が、しかも、固-液コロイド分散系で帯電性コロイド粒子として適宜調製することができることが重要である。

#### 【0035】

以上のような特徴を有する固-液コロイド分散体としての単結晶に係わって、有機ポリマーの単分散球状粒子として、必ずしも以下に記載するポリマー種に特定されないが、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、テトラフルオロエチレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリベンジル(メタ)アクリレート、ポリフェニレンメタクリレート、ポリシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン等を挙げることができる。本発明においては、既に上述した如く光特性として太陽光等の自然光又は白色光の照射下に、その可視光波長領域光に係わって光発色部材としての反射光色を視感させることから、そのポリマー樹脂として、好ましくは、耐光性に優れている観点から、好ましくは、耐候性に優れる(メタ)アクリル系、(メタ)アクリルースチレン系、フッ素置換(メタ)アクリル系及びフッ素置換(メタ)アクリルースチレン系から選ばれる何れかのアクリル系の有機ポリマー微粒子が適宜好適に使用される。

#### 【0036】

そこで、モノマー種で表す帯電性アクリル系樹脂の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸ブトキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド及びジアセトンアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類並びにグリシジル(メタ)アクリレート；エチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジアクリル酸エステル、プロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル等を挙げることができる。また、上述する(メタ)アクリル系モノマー以外のその他のモノマーとしては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン及びオクチルスチレン等のアルキルスチレン；フロロスチレン、クロルスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、クロルメチルスチレン等のハロゲン化スチレン；ニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーを挙げることができる。更には、スチレン系モノマー以外の他のモノマーとして、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、 $n$ -酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、 $p$ -ト-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル等のビニルエステル類；塩化ビニリデン、クロロヘキサカルボン酸ビニル等が挙げられる。更にはまた、必要に応じて、その他のモノマーとして官能基を有するモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸が挙げられ、また、これらの誘導体として、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水

シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、また、例えば、水酸基（OH；ヒドロキシル基）を有する重合反応性モノマーとしては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、1,1,1-トリヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート；ヒドロキシビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらの単独又は2種以上の複合モノマーを適宜好適に使用することができる。更にはまた、（メタ）アクリル酸の部分又は完全フッ素置換系モノマーとして、例えば、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸-2-パーフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、（メタ）アクリル酸-2-パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル等のフッ素置換（メタ）アクリル酸モノマー（又はフルオロ（メタ）アルキルアクリレート）が挙げられ、また、フルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール等のフルオロオレフィンが挙げられる。本発明においては、これらの単独重合体、又は他の重合性モノマーとの共重合体であってもよい。

#### 【0037】

また、本発明に用いる単分散球状粒子は、上述する如く、黒色系の無彩色に着色されている以外に、必要に応じて予め他の添加剤として、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電付与剤、分散安定剤、消泡剤、安定剤等を適宜添加させることができる。

#### 【0038】

そこで、以上のような特徴を有する固-液コロイド分散体としての本発明によるコロイド単結晶を調製させる有機ポリマーである黒色系の無彩色の単分散球状微粒子は、通常、一般的に用いられるソープフリー乳化重合、懸濁重合、乳化重合系で適宜調製することができる。

#### 【0039】

例えば、ソープフリー乳化重合では、通常、用いる重合開始剤として、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が重合時に水性媒体に可溶であればよい。通常、重合単量体100重量部に対して、重合開始剤を0.1～10重量部、好ましくは0.2～2重量部の範囲で添加すればよい。また、乳化重合の場合では、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル等の乳化剤を重合単量体100重量部に対して、通常、0.01～5重量部、好ましくは0.1～2重量部で水性媒体に混合させて乳化状態にし、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩の重合開始剤を、重合単量体100重量部に対して、0.1～10重量部、好ましくは0.2～2重量部で添加すればよい。また、懸濁重合を含め、上記する乳化剤も特に特定する必要がなく、通常に使用されているアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤又は必要に応じてノニオン系界面活性剤等から選んで、その単独又は組合わせて使用することができる。例えば、アニオン系界面活性剤としてはドデシルベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ウンデシルベンゼンスルホネート、トリデシルベンゼンスルホネート、ノニルベンゼンスルホネート、これらのナトリウム、カリウム塩等が挙げられ、また、カチオン系界面活性剤としてはセチルトリメチルアンモニウムプロミド、塩化ヘキサデシルピリジニウム、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム等が挙げられ、また、ノニオン系界面活性剤としては、リピリジニウム等が挙げられる。また、反応性乳化剤（例えば、アクリロイル基、メタクロイル基等の重合性基を有する乳化剤）としては、例えば、アニオン性、カチオン性又はノニオン性の反応性乳化剤が挙げられ、特に限定することなく

使用される。また、本発明に用いる黒色系樹脂粒子にするために、例えば、重合単量体、乳化剤及び水との混合系に着色剤である黒色系の油溶性染料又はカーボンブラックを含む黒色系の顔料を適宜分散混合又は懸濁混合させる。

#### 【0040】

そこで、上述する重合性モノマーから適宜選んだ単量体100重量部当たり、水200～350重量部の範囲にある水を含む系に、例えば、C. Iソルベントブラック27のような黒色系染料の5～10重量部を、攪拌下に加温し、次いで、乳化剤の0.05～0.7とを添加させて、十分に攪拌混合後、窒素バージ下で攪拌しながら60～80℃に昇温させる。次いで、0.3～0.6重量部の範囲で過硫酸カリウム等の重合開始剤を添加させて、70～90℃で4～8時間重合反応を行う。このようなソープフリー乳化重合で得られる反応分散液中には、体積基準で表して平均粒子径(d)が50～900nmの範囲にある単分散の黒色球状ポリマー粒子が、固形分濃度として10～35重量%で調製される。

#### 【0041】

また、本発明においては、上記する有機ポリマーのコロイド粒子に替えて、固一液コロイド分散体としての粒子整合体を形成させる黒色系の無彩色の無機ポリマーなる単分散球状粒子を適宜使用することができる。その無機ポリマーとして、以下の無機ポリマーに必ずしも限定されないが、本発明において、例えば、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ジルコニヤ、チタニヤ及びチタニヤ-シリカ、炭化珪素、窒化珪素等の無機ポリマーを挙げることができる。特に、シリカ、アルミニウム、チタニウム等の金属アルコキシドのゾル-ゲル法で調製した無機ポリマー粒子は、染顔料を用いて比較的に黒色系無彩色に着色させ易いことから適宜好適に使用される。その金属アルコキシドとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラブチルシリケート；アルミニウムエトキシド、アルミニウムトリエトキシド、イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウムt-ブトキシド、スズt-ブトキシド；アルミニウムトリ-n-プロポキシド、アルミニウムトリ-n-ブトキシド；テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-i-プロポキシチタン、チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタン-n-プロポキシド、チタンイソプロポキシド、チタン-n-ブトキシド、チタンイソブトキシド；ジルコニウムエトキシド、ジルコニウム-n-プロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウム-n-ブトキシド、エトキシドテトラ-n-プロポキシジルコニウム等が挙げられる。

#### 【0042】

本発明においては、このように調製された分散質としての有機ポリマー又は無機ポリマーの黒色系の無彩色コロイド粒子が分散するサスペンションを必要に応じて濾過させ、次いで通常の公知の処方で透析処理させて、サスペンション中の電解質濃度を電気伝導度( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )で表して、600( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )以下、好ましくは50～500( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )に調整する。次いで、既に上述する如く、このスラリーを分散質のコロイド粒子の体積濃度で表して、60%を超えない濃度に濃縮させることができる。

#### 【0043】

以上から、このようにコロイド粒子の固一液コロイド分散体として提供される本発明によるコロイド単結晶は、例えば対向する間隙が400nm以上で、その間隙すなわち結晶層厚が一定になるように対向・挟持させられれば、平面方向の占有面には特に限定されることなく対向透明部材間に封入させて形成させることができる。その対向透明封入材として、軟質(フレキシブル)プラスチックフィルム、硬質プラスチックシート、ガラス板等の部材間又はこれらの組合わせ部材間に封入させることでコロイド単結晶が形成される。また、このような固一液コロイド分散体としての特徴が生かされ、同様の透明部材間であって、その部材の形状が上記のような平面状の他に、二重円筒体、二重多角形体、二重

球面体、フレキシブル微細空筒体及び光ファイバー用空筒材等に封入させることで同様にコロイド単結晶体が形成される。

【0044】

また、本発明において、上記サスペンションに係わって耐水性又は耐溶剤性を有するものであれば、特に限定することなく通常の可撓性を有する有機ポリマーシートが用いられる。特に必要に応じて透明シートが好適であれば、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート等のアクリル系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスチレン等が挙げられる。また、特に可撓性を要さなければ、プラスチック板、ガラス板等が挙げられ、必要に応じて、片面をプラスチックフィルム・シート、アルミニウム板、セラミックス板、ステンレス板等の不透明部材を組合わせることができる。

【0045】

このような本発明による単結晶封入部材は、自然光又は白色光又は蛍光の照射下に赤色系～青色系に及ぶ鮮明な有彩光発色を呈することから、各種の内装、装飾、意匠、ディスプレイ材等の分野に使用できる新規な色材を提供することができる。また、このコロイド単結晶封入部材の光特性は、粒子間距離（L）に係わって可視光の光分光発色、すなわち、スペクトル光発色を呈することから、各種の形状の光変調部材、光量調整フィルター、カラーフィルター、室内透視防止フィルム（シート）等を提供することができる。更には、本発明による単結晶封入部材に対して、自然光又は白色光の光照射の on-off をマトリックス状にシステム化させることで LCD、PLD、LED、PDP 等の電界型表示デバイスに替わる新規な非電界型カラー表示デバイスを提供することができる。

【0046】

以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例にいささかも限定されるものではない。

【0047】

（参考例 1）

本発明に用いる黒色系無彩色の単分散球状粒子を調製する。容量 1 リットルの四つ口フラスコに、モノマーのメチルメタクリレート（MMA）の 100 重量部と黒色染料の C. I ソルベントブラック 27 の 7.5 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 0.6 重量部、水 290 重量部とを入れて攪拌混合後、窒素パージ下に攪拌しながら 80℃ に昇温させた。次いで、過硫酸カリウム 0.5 重量部を加えて 80℃ で約 7 時間重合反応を行った。このソープフリー乳化重合で得られたサスペンション（S-1）中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径 180 nm のほぼ単分散球状粒子の黒色係重合体粒子を調製した。そのサスペンション（S-1）中の分散質粒子の体積濃度は 29% であった。

【0048】

（実施例 1）

このサスペンション（S-1）中の未反応モノマー、乳化剤などの不純物を取り除くと共に透析を行い、初期の電気伝導度  $4000 \mu S/cm$  から  $400 \mu S/cm$  に低減させた。この透析したサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度 36% になった時点でのサスペンションである固-液コロイド分散体の垂直方向の視感色は、緑の光分光発色であった。

【0049】

（実施例 2）

次いで、容量 1 リットルの四つ口フラスコに MMA の 80 重量部と過酸化ベンゾイル 1.0 重量部とを入れて溶解させた後、水 200 重量部と、乳化剤のポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩の 3.3 重量部、黒色染料の C. I ソルベントブラック 27 の 6.5 重量部とを加えて強攪拌下に混合させた。次いで、参考例 1 で得られたサスペンション（S-1）の 28.6 重量部を添加し、50℃×0.5 時間穏やかに攪拌後、75℃×1.5 時間反応させて重合粒子のサスペンション（S-2）を得た。得られた

サスペンション (S-2) 中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径 200 nm の単分散球状粒子の黒色系重合体粒子を調製した。その固形分量は体積濃度で表して 21% であった。この得られたサスペンション中の未反応モノマー、乳化剤などの不純物を取り除くと共に透析を行い、初期の電気伝導度  $4000 \mu\text{S}/\text{cm}$  から  $400 \mu\text{S}/\text{cm}$  に低減させたサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度 42% になった時点でのサスペンションである固-液コロイド分散体の垂直方向の視感色は、赤の光分光発色であった。

#### 【0050】

##### (実施例 3)

透析処理後の電気伝導度を  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  にした以外は実施例 2 と同様な操作を行って得られたサスペンションを徐々に濃縮して、体積濃度 38% になった時点で、そのサスペンションである固-液コロイド分散体の垂直方向の視感色は、赤の光分光発色であった。

#### 【0051】

##### (実施例 4)

実施例 2 において、MMA と MAA (90:10 のモノマー重量配合比) にした以外は実施例 2 と同様にして得られたサスペンションについて、同様に不純物を取り除き透析を行い、電気伝導度を  $3900 \mu\text{S}/\text{cm}$  から  $400 \mu\text{S}/\text{cm}$  にしたサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度 37% になった時点で、そのサスペンションである固-液コロイド分散体の垂直方向の視感色は、赤の光分光発色であった。

#### 【0052】

##### (実施例 5)

実施例 3 において、透析後の電気伝導度を  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  にした以外は実施例 3 と同様にして得られたサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度 31% になった時点で、そのサスペンションである固-液コロイド分散体の垂直方向の視感色は、赤の光分光発色であった。また、このサスペンションを更に体積濃度 54% まで濃縮させたが赤の光分光発色は安定に呈していた。

#### 【0053】

##### (実施例 6)

容量 1 リットルの四つ口フラスコに MMA の 78 重量部と、エチレングリコールジメタクリレートの 2 重量部と、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの 15 重量部とを加え、次いで過酸化ベンゾイルの 0.5 重量部とジメチル-2, 2'-アゾビス 2-メチルプロピオネートの 1.0 重量部と、C.I. ソルベントブラック 27 の 8 重量部を加えて溶解させた後、水 250 重量部、乳化剤のポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩の 10 重量部と UNA-Na の 0.1 重量部とを加えて強撹拌下に混合させた。次いで、参考例 1 でえられたサスペンション (S-1) の 40 重量部を添加し、 $50^\circ\text{C} \times 0.5$  時間穏やかに撹拌後、 $78^\circ\text{C} \times 1.5$  時間反応させた後、 $90^\circ\text{C} \times 1.5$  時間熟成させて得られたサスペンション中には、電子顕微鏡法で測定した体積基準で表す平均粒子径 270 nm の単分散球状粒子の黒色系重合体粒子が分散し、このサスペンション中の分散質粒子の体積濃度は 31% であった。同様に透析処理後の電気伝導度を  $3900 \mu\text{S}/\text{cm}$  から  $400 \mu\text{S}/\text{cm}$  に低減させたサスペンションを徐々に濃縮して体積濃度 37% になった時点で、そのサスペンションである固-液コロイド分散体の垂直方向の視感色は、青色の光分光発色であった。

#### 【0054】

##### (比較例 1)

実施例 2 において透析を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてサスペンションを濃縮したところ、38% でサスペンションが凝集し、発色は確認できなかった。

#### 【0055】

##### (比較例 2)

実施例 2 で発色したサスペンションをさらに濃縮したところ、50% で凝集が起こり、

発色がほぼ確認できなくなった。

【0056】

(比較例3)

透析を行わなかったこと以外は実施例4と同様にしてサスペンションを濃縮したところ、37vol%を経過しても発色せず、とうとう43%でサスペンションが凝集し、発色は確認できなかった。

【0057】

(比較例4)

実施例4で発色したサスペンションをさらに濃縮したところ、54%で凝集が起こり、発色がほぼ確認できなくなった。

【産業上の利用可能性】

【0058】

以上から、コロイド粒子の固-液コロイド分散体として提供される本発明によるコロイド単結晶は、例えば対向する間隙が400nm以上で、その間隙すなわち結晶層厚が一定であれば、平面方向の占有面には特に限定されない対向透明部材間に封入させて形成させることができる。その対向透明封入材として、軟質(フレキシブル)プラスチックフィルム、硬質プラスチックシート、ガラス板等の部材間又はこれらの組合わせ部材間に封入させた単結晶体として利用することができる。

【0059】

また、本発明によれば、同様の透明部材間であって、その部材の形状が上記のような平面状の他に、二重円筒体、二重多角形体、二重球面体、フレキシブル微細空筒体及び光ファイバー用空筒材等に封入させた単結晶体として利用することができる。

【0060】

このような本発明による単結晶封入部材は、自然光又は白色光又は蛍光の照射下に赤色系~青色系に及ぶ鮮明な有彩光発色を呈することから、各種の内装、装飾、意匠、ディスプレイ材等の分野に使用できる新規な色材を提供することができる。

【0061】

また、このような光特性を有効利用することで、粒子間距離(L)に係わっての光分光発色、すなわち、スペクトル光発色を発揮させることができるコロイド単結晶である上記の色材的な利用の他に、例えば、各種の形状の光変調部材、光量調整フィルター、カラーフィルター、室内透視防止フィルム(シート)を提供することができる。

【0062】

また、光照射のon-offをマトリックス状にシステム化させることでLCD、PLD、LED、PDP等の電界型表示デバイスに替わる新規な非電界型カラー表示デバイスを提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 黒色系の無彩色有機ポリマー又は無機ポリマーのコロイド球状粒子が、固-液コロイド分散系で単一格子状に形成するコロイド粒子整合体であって、光特性として鮮明なスペクトル光発色を呈する新規なコロイド単結晶を提供することである。

【解決手段】 黒色系無彩色で、平均粒子径 ( $d$ ) が  $100 \sim 500 \text{ nm}$  の有機又は無機ポリマーの分散質の帯電性球状コロイド粒子と、この粒子の表面電荷の対イオンを含有する水系又は可溶水含有非水系の分散媒溶液との固-液コロイド分散体で、この分散質周辺には、電気二重層厚 ( $\Delta e$ ) を有し、且つ互いに中心線方向に対向する粒子中心間で表す粒子間距離 ( $L$ ) が、 $(d) < (L) \leq (d) + 2(\Delta e)$  を満たして縦・横方向に単一格子状に整合したコロイド単結晶は、自然光照射下に粒子間距離 ( $L$ ) に係わって鮮明なスペクトル光発色を呈するコロイド単結晶である。

【選択図】 無し

特願 2 0 0 3 - 2 8 4 5 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 0 2 3 5 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都豊島区高田 3 丁目 2 9 番 5 号

氏 名

綜研化学株式会社